

3. Пашкевич, В. И. Проблемы качества пресных и подземных вод Беларуси / В. И. Пашкевич, А. В. Кудельский // Водные ресурсы и климат: Сборник докладов IV Международного Водного Форума, Минск, 12–13 октября 2010 г. / РУП «ЦНИИКИВР». – Минск, 2011. – С. 157–161.

4. Государственный водный кадастр Республики Беларусь. Водные ресурсы, их использование и качество вод : (за 2017 г.) / Мин-во природных ресурсов и охраны окружающей среды. – Минск : ЦНИИКИВР, 2018. – 92 с.

5. Житенев, Б.Н. Современное состояние проблемы загрязнения подземных вод Беларуси соединениями азота и пути ее решения / Б.Н. Житенев, С.В. Андреюк // Водоочистка, Водоподготовка, Водоснабжение. – 2016. – №4 (100). – С. 52 – 57.

УДК: 54-76; 543.51; 543.06

ФОТОЛИЗ 5 Г/Л ФЕНОЛЬНОГО РАСТВОРА В ПРИСУТСТВИИ НАНОЧАСТИЦ TiO_2

Кадырова Э.М.

Бакинский государственный университет

It was carried out a photochemical decomposition of 5 g / l of phenol solution (20 ml) and 0.05 g of nano- TiO_2 particles for purification of wastewater. After irradiating the sample using a UV lamp, the adsorption coefficient of the solution on the "Varian" was determined. The decomposition of phenol was calculated using quantitative analysis, which was carried out on a gas chromatograph with a highly efficient mass selective detector.

Введение

Фенол и его производные являются одними из наиболее распространенных загрязнений, поступающих в поверхностные воды со стоками предприятий нефтеперерабатывающей, сланцеперерабатывающей, лесохимической, коксохимической, анилиноокрасочной промышленности, в результате лесосплава, а также со стоками гидролизной промышленности. Образуются загрязненные воды с фенольными производными, которые очень опасны для окружающей среды. TiO_2 представляет собой экологически чистый оптический полупроводниковый материал. Он имеет широкую прикладную ценность во многих областях благодаря отличным структурным, оптическим и химическим свойствам. Фотокаталитический процесс nano- TiO_2 преобразует световую энергию в электрическую или химическую энергию в мягких условиях.

До настоящего времени фотолюминесцентный диоксид титана (TiO_2) являлся наиболее эффективным и полезным фотокатализатором как для фундаментальных исследований, так и для практических применений благодаря своей высокоэффективной фотохимической стабильности, нетоксичной природе и низкой стоимости [1-2]. Проведено много исследований для изучения фотокаталитической активности фотолюминесценции TiO_2 -х нано-форм [3]. Механизм фотокаталитической активности nano- TiO_2 широко изучен в литературе [4-5].

При поглощении энергии света, возбуждаемые электроны TiO_2 создают (e^-) и (h^+) пары. Эти носители заряда могут быстро мигрировать на поверх-

ности частиц катализатора, где они в конечном итоге захватываются и подвергаются окислительно-восстановительной химии подходящими субстратами. Таким образом, захваченное отверстие может взаимодействовать с хемосорбированным OH^- или H_2O с образованием радикалов OH^\bullet [6-7]. Кислород, который присутствует в системе, действует как эффективный поглотитель электронов. Кроме того, любой другой окислитель, такой как OH^- , может захватывать электроны [8].

Фотолюминесценция TiO_2 имеет много применений во многих областях, включая фотокатализ, сельское хозяйство, солнечные элементы, чувствительные к красителям, и биомедицинские устройства [9-11].

Однако в области сельского хозяйства использование наноматериалов TiO_2 является относительно новым и требует дальнейшего изучения. Фотолюминесценция TiO_2 продолжает привлекать внимание исследователей сельского хозяйства из-за его благоприятных физико-химических свойств, низкой стоимости, доступности и высокой стабильности [12]. Таким образом, фотолюминесценция TiO_2 имеет много прикладных возможностей в сельском хозяйстве, включая деградацию пестицидов, защиту растений и выпадение остатков [13].

Однако одним из недостатков наноматериалов TiO_2 является то, что они в основном активны в присутствии ультрафиолетового света из-за их большой ширины полосы около 3,2 эВ [14]. УФ-режим – лишь малая часть энергии солнца (<10%) [15]. Поэтому это свойство ограничивает применение наноматериалов TiO_2 в сельском хозяйстве и иногда предотвращает высокоэффективное использование наноматериалов TiO_2 . Таким образом, было разработано несколько подходов к решению этой проблемы и улучшению фотокаталитической активности наноматериалов TiO_2 для широкого спектра применений. Одним из эффективных способов повышения производительности наноматериалов TiO_2 является увеличение их оптической активности за счет сдвига начала реакции от УФ к видимой области путем легирования наноматериала TiO_2 различными металлами или другими элементами [16].

Ход работы и обсуждения результатов

Настоящая работа направлена на обзор и обобщение недавних приложений и исследований фотолюминесценции TiO_2 . Процесс фотокаталитической деградации TiO_2 для фенола и его производных от водных ресурсов в основном основан на формировании высокоактивных OH^\bullet -радикалов, которые способны превращать фенольные производные в относительно безвредные конечные продукты. Однако ограничения широкого применения полупроводников TiO_2 для фотокаталитической деградации фенольных производных включают в себя высокую скорость электронно-дырочной рекомбинации, широкий запрещенный зазор и неэффективные катализаторы сбора видимого света. Минимизация электронно-дырочной рекомбинации и эффективное возбуждение видимого света являются основными проблемами, повышающими фотокаталитическую эффективность деградации фенолов.

Нами было взято 20 мл из 5 г/л водного раствора фенола и 5 мл санифицированного раствора 10 мл водного раствора TiO_2 , где количество катализатора составляет 0,05 г. В комнатной температуре раствор хорошо перемешивался, затем на аппарате УФ в течение 1 часа происходил процесс фотолиза. До этого мы снимали УФ облучения 4 мл 5 г/л водного раствора фенола на аппарате «Varian» (рис.1). После 1 часа раствор, где происходил процесс фотолиза, также облучился на аппарате «Varian» (рис.2).

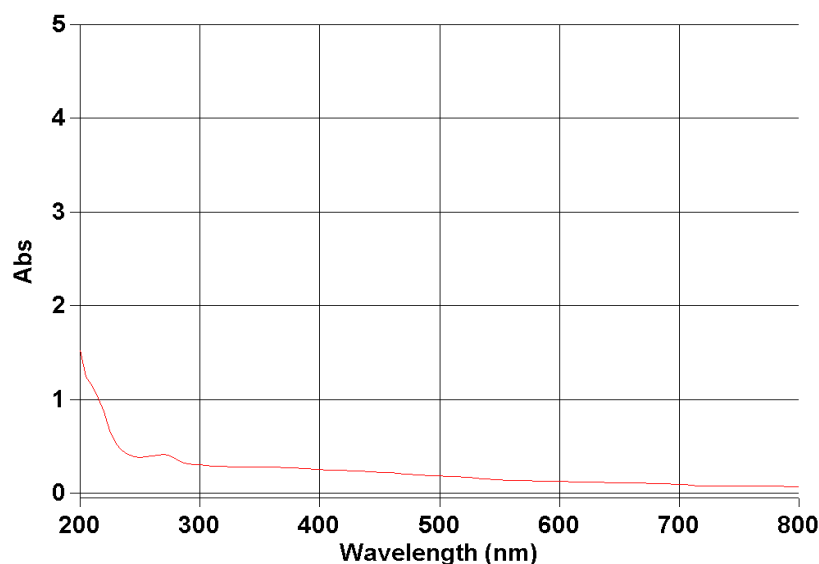


Рисунок 1 – Ультрафиолетовое облучение (УФ) раствора самого фенола

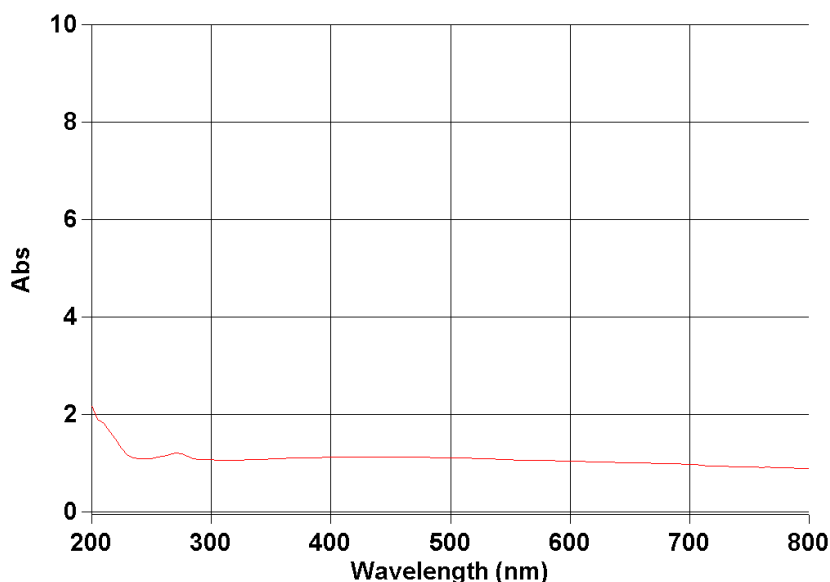


Рисунок 2 – Ультрафиолетовое облучение раствора фенол + TiO_2 после процесса фотохимического разложения

Из рисунка 2 видно, что в диапазоне 400–800 нм, после процесса фотолиза были обнаружены пики, а на рисунке 1 их не было, так как после фотохимического процесса происходило разложение фенола. После фотодиссоциации раствор был анализирован с помощью масс хроматографии и конкретно были вычислены концентрации образующихся веществ после облучения с УФ-лучами. Процесс продлился 1 час, а между УФ-лампой и анализируемой пробой расстояние было 4 см.

Количественный анализ проб воды проводился на ГХ-МСД-газовом хроматографе 6890N с высокоэффективным масс-селективным детектором Agilent 5975 производства фирмы Agilent Technologies (США). Во время анализа образцов использовались растворители с хроматографической степенью чистоты. Пробы воды экстрагировались в делительной воронке. До начала экстракции водородный показатель образцов был снижен до $\text{pH} < 4$. В качестве раство-

рителя использовался хлористый метилен. С целью предотвращения загрязнения экстрактов анализ образцов проводился с использованием растворителя дихлорметан (Rathburn, Scotland) с хроматографической степенью чистоты.

Температура инжектора	270°C
Объем вводимого образца	1µl (manual or automatic in jection)
Газ носитель	Helium
Температура источника	230°C

В качестве внутреннего стандарта во все образцы были добавлены два дейтерированных полициклических ароматических соединения нафталин-d8 и фенантрен-d10. Экстрагирование проводилось трижды. Полученные экстракты были объединены в круглодонных колбах и сконцентрированы сначала на роторном испарителе при температуре водяной бани 35±5⁰С до объема 5 мл, далее под тонкой струей азота. Концентрированные экстракты были перенесены в пробоотборники объемом 1мл.

Ниже приведены хромато-масс-спектры данного образца после УФ-облучения (рис.3.)

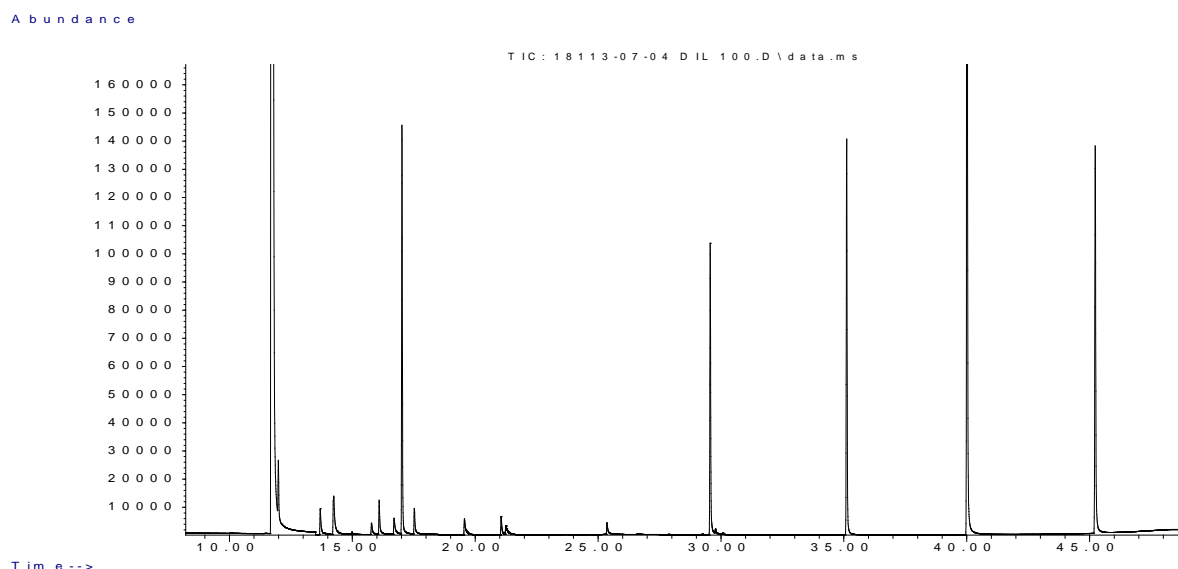


Рисунок 3 – Хромато-масс-спектры раствора фенол + TiO₂ после фотохимического разложения

Таблица 1 – Количественный анализ раствора фенол + TiO₂ после фотохимического разложения с помощью УФ лучей

Вещества	концентрация, мкг/л
phenol	4139
o-cresol	973
m+ p-methylphenol	1031
2,4-dimethylphenol	1835
2,4,5-TCP	1485
2,4,6-TCP	1467

Из таблицы 1 видно, что после фотохимического процесса в анализируемом растворе, содержащем 20 мл 5г/л фенольного раствора и 5 мл

санифицированного раствора TiO_2 (всего 25мл), с помощью масс-хроматографии было определено количество фенола (4139 мкг). В процессе фотолиза 82 % фенола разложилось, и это означает, что количество фенола в воде снизилось на 82%.

Список цитированных источников

1. Yue D, Qian X, Zhao Y (2015) Photocatalytic remediation of ionic pollutant. *Science Bulletin* 60(21):1791-1806
2. Liu RL, Ye HY, Xiong XP, Liu HQ (2010) Fabrication of TiO_2/ZnO composite nanofibers by electrospinning and their photocatalytic property. *Mater ChemPhys* 121(3):432-439
3. Kim Y, Yang S, Jeon EH, Baik J, Kim N, Kim HS, Lee H (2016) Enhancement of photo-oxidation activities depending on structural distortion of Fe-doped TiO_2 nanoparticles. *Nanoscale Res Lett* 11:41
4. Yu HJ, Zhao YF, Zhou C, Shang L, Peng Y, Cao YH, Wu LZ, Tung CH, Zhang TR (2013) Carbon quantum dots/ TiO_2 composites for efficient photocatalytic hydrogen evolution. *J Mater Chem A* 2(10):3344-3351
5. Fujishima A, Honda K (1972) Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 238:37-38
6. Turchi CS, Ollis DF (1990) Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack. *J Catal* 122(1):178-192
7. Zhao YF, Chen GB, Bian T, Zhou C, Waterhouse GIN, Wu LZ, Tung CH, Smith LJ, O'Hare D, Zhang TR (2015) Defect-rich ultrathin ZnAl -layered double hydroxide nanosheets for efficient photoreduction of CO_2 to CO with water. *Adv Mater* 27(47):7824-7831
8. Zhao YF, Zhao B, Liu JJ, Chen GB, Gao R, Yao SY, Li MZ, Zhang QH, Gu L, Xie JL, Wen XD, Wu LZ, Tung CH, Ma D, Zhang TR (2016) Oxide-modified nickel photocatalysts for the production of hydrocarbons in visible light. *AngewChemInt Ed* 55(13):4215-4219
9. Kamat PV, Meisel D (2002) Nanoparticles in advanced oxidation processes. *Curr Opin Colloid Interface Sci* 7(5-6):282-287
10. Amin SA, Pazouki M, Hosseinnia A (2009) Synthesis of $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanocomposite with sol-gel method and investigation of its antibacterial activity against *E. coli*. *Powder Technol* 196(3):241-245
11. Tanaka K, Abe K, Hisanaga T (1996) Photocatalytic water treatment on immobilized TiO_2 combined with ozonation. *J Photochem Photobiol A Chem* 101(1):85-87
12. Guan HN, Chi DF, Yu J, Li XC (2008) A novel photodegradable insecticide: preparation, characterization and properties evaluation of nano- Imidacloprid. *Pesticide Biochemistry and Physiology* 92(2):83-91
13. Okawa K, Suzuki K, Takeshita T, Nakano K (2005) Degradation of chemical substances using wet peroxide oxidation under mild conditions. *J Hazard Mater* 127(1-3):68-72
14. Kumar SG, Devi LG (2011) Review on modified TiO_2 photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. *J PhysChem A* 115(46):13211 -13241
15. Chen XB, Mao SS (2007) Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem Rev* 107(7):2891 -2959
16. Kouloumbos VN, Tsipi DF, Hiskia AE, Nikolic D, Breemen RB (2003) Identification of photocatalytic degradation products of diazinon in TiO_2 aqueous suspensions using GC/MS/MS and LC/MS with quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *J Am Soc Mass Spectrom* 14(8):803-817